

POWERED BY **Dialog**

Aq. ink compsn. - contg. pyrazolone merocyanine dye
Patent Assignee: YAMAMOTO KAGAKU GOSEI KK

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 54016235	A	19790206				197911	B
JP 83012916	B	19830310				198314	

Priority Applications (Number Kind Date): JP 7777384 A (19770628)

Abstract:

JP 54016235 A

The aq. ink compsn. contains a dye of formula (I). In (I), ring A is a 1-phenyl-3-substd.-5-pyrazole ring in which the 1-phenyl gp. has ≥ 1 acid gp. selected from sulphonic acid gp. and carboxylic acid gp. converted into salt(s) with alkali metal, alkaline earth metal, ammonium or lower alkylammonium and which may be joined via a lower alkylene gp. with the phenyl gp. The 3-substit. is lower alkyl; carboxyl which may be converted into a salt with an alkali metal, alkaline earth metal, ammonium or lower alkylammonium; or lower alkoxy carbonyl. The methine gp. joins at the 4-position (H atom of methine gp. may be substd. by lower alkyl) and n is 0-3.

Th ink can be completely erased with an aq. soln. contg. sulphite or active chlorine and no yellowing in caused after erasing.

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 2221644

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭54—16235

⑤Int. Cl.²
C 09 D 11/16
C 09 D 11/02

識別記号

⑥日本分類
118 B 21
116 B 011

庁内整理番号
2102-4J
2102-4J

④公開 昭和54年(1979)2月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑤水性インキ組成物

①特 願 昭52-77384

②出 願 昭52(1977)6月28日

⑦発 明 者 渡辺光一

枚方市出口5丁目18番地10号

同 寺山睦雄

奈良県北葛飾郡上牧町片岡台3

丁目1番地54棟203号

同 原田裕昭

奈良市高畑町387番地6号

⑧発 明 者 平島恒亮

堺市新金岡町1丁目7番地6棟

104号

⑨出 願 人 山本化学合成株式会社

八尾市弓削町南1丁目43番地

同 平島恒亮

堺市新金岡町1丁目7番地6棟

104号

⑩代 理 人 弁理士 牧野逸郎 外1名

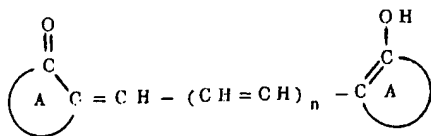
明 細 書

1. 発明の名称

水性インキ組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(但し、環Aは1-フェニル-3-置換-5-ピラズロン環を示し、1位のフェニル基は置換基として少なくとも、アルカリ金属、アルカリ土金属、アンモニウム又は低級アルキルアンモニウムで造塩しているスルホン酸基及びカルボキシル基よりなる群から選ばれ、且つ、低級アルキレン基を介して前記フェニル基に結合していてもよい少なくとも一つの酸基を有し、3位の置換基は低級アルキル基、アルカリ金属、アルカリ土金属、アンモニウム又は低級アルキルアンモニウムで造塩していてもよいカルボキシル基及び低級アルコキシカ

ルボニル基よりなる群から選ばれる一つの置換基であり、4位にはメチン基が結合し、メチン基の水素は低級アルキル基で置換されていてもよく、nは0~3である。)で表わされる染料を含有することを特徴とする水性インキ組成物。

(2) 酸基がナトリウム又はカリウムで造塩しているスルホン酸基及びカルボキシル基よりなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水性インキ組成物。

(3) ピラズロン環の3位の置換基がメチル基、ナトリウム又はカリウムで造塩していてもよいカルボキシル基及びアルコキシ基における炭素数が1~4であるアルコキシカルボニル基よりなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の水性インキ組成物。

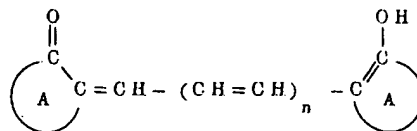
3. 発明の詳細な説明

本発明は水性インキ組成物に関し、詳しくは亜硫酸塩又は活性塩素を含む水溶液により容易且つ完全に消去することができる水性インキ組成物に関する。

現在、一般に市販されている筆記具用、スタンプ用、記録計用等に使用されているインキ組成物は、通常、容易には消去されない性質が利点となっており、特に公文書、長期保存用等には上記性質を一層改善することが尚、要望されている。しかしながら、場合によつては、反対に容易且つ完全に消去され得るインキ組成物も要望されている。この目的のために、従来から既に知られている塩基性染料が酸性側において次亜塩素酸塩水溶液により消去される性質があることを利用することも可能であるが、しかし、この場合には、染料分解物の経時変化による黄変等の発生を避けることができず、そのために記録面、記載面等の表面が次第に汚染される欠点があつた

本発明は上記に鑑みてなされたものであつて、酸性、中性、アルカリ性のいずれを問わず、必要に応じて簡単且つ完全に消去されると共に、消去後に黄変等の発生しない新規且つ特異な水性インキ組成物を提供することを目的とする。

本発明の水性インキ組成物は、一般式



(但し、環 A は 1-フェニル-3-置換-5-ピラゾロン環を示し、1 位のフェニル基は置換基として少なくとも、アルカリ金属、アルカリ土金属、アンモニウム又は低級アルキルアンモニウムで造塩しているスルホン酸基及びカルボキシル基よりなる群から選ばれ、且つ、低級アルキレン基を介して前記フェニル基に結合していてもよい少なくとも一つの酸基を有し、3 位の置換基は低級アルキル基、アルカリ金属、アルカリ土金属、アンモニウム又は低級アルキルアンモニウムで造塩していてもよいカルボキシル基及び低級アルコキシカルボニル基よりなる群から選ばれる一つの置換基であり、4 位にはメチン基が結合し、メチン基の水素は低級アルキル基で置換されていてもよく、n は 0~3 である。) で表わされる染料を含有す

ることを特徴とする。

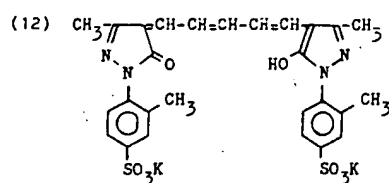
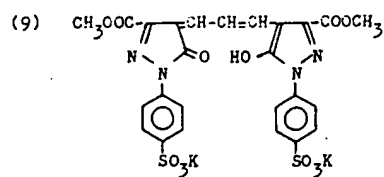
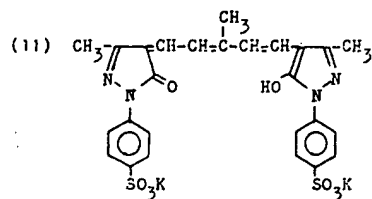
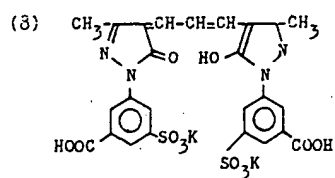
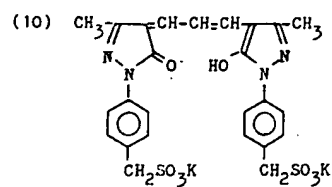
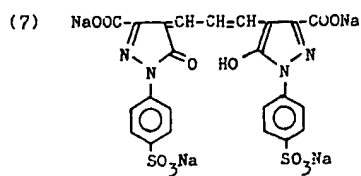
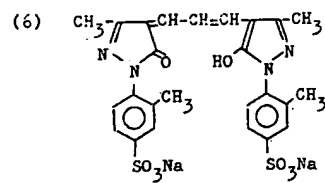
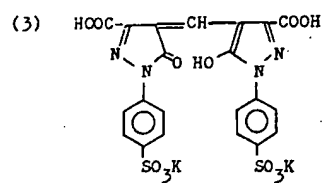
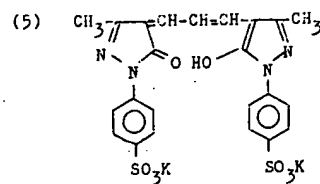
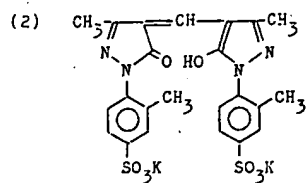
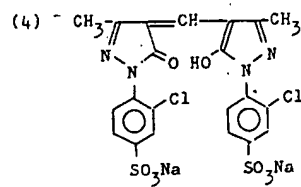
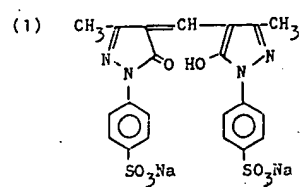
上記一般式において、ピラゾロン環の 1 位に置換されているフェニル基はナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム等のアルカリ土金属、アンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム等の低級アルキルアンモニウム、好ましくはナトリウム又はカリウムで造塩しているスルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一つの酸基を置換基として有し、前記酸基はメチレン基等の低級アルキレン基を介して前記フェニル基に結合していてもよく、このほかにメチル基等の低級アルキル基、塩素、臭素等のハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、ピラゾロン環の 3 位の置換基はメチル基等の低級アルキル基、好ましくはナトリウム又はカリウムで造塩していてもよいカルボキシル基、又はアルコキシ基における炭素数が好ましくは 1~4 の低級アルコキシカルボニル基である。

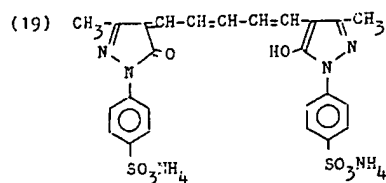
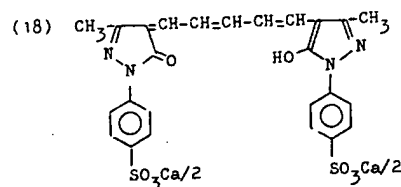
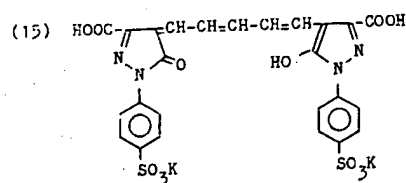
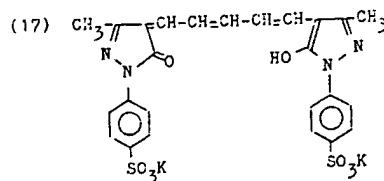
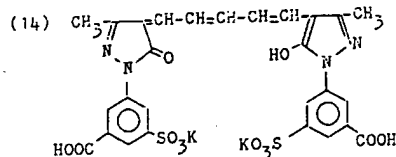
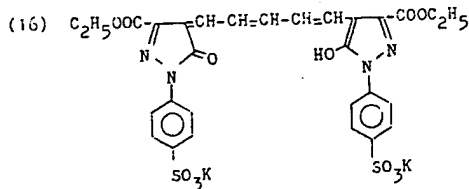
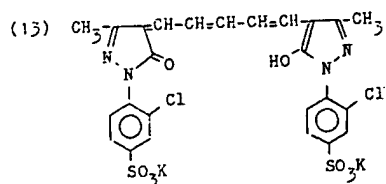
また、二つのピラゾロン環は 4 位でメチン基

(n が 0 の場合) 又はポリメチン基 (n が 1 以上の場合) で結合されており、上記一般式において n は 0~3 である。一般に、n が 0 の場合は黄色を呈し、n が 1 の場合は赤系色を呈し、n が 2 の場合は青系色を呈し、n が 3 以上になると深色彩効果により緑系色を呈するようになり、かくして、本発明においては同族の化合物により三原色が得られる。

尚、前記一般式において、二つのピラゾロン環の構造は同一である必要はなく、また、低級アルキル基とあるのはそれぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を表わし、低級アルキレン基とはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等を表わすものとする。

本発明において使用する前記一般式で表わされる染料の例を次に示す。





本発明において使用する前記一般式で表わされる染料は、上記に例示したものに限定されないのは勿論である。

本発明においては、インキ組成物の有すべき色、用途等に応じてその種類、使用量が適宜に選択されるが、通常、インキ組成物の全重量に対して前記一般式で表わされる染料は1～10重量%使用され、例えば、筆記具用インキ組成物の場合には2～3重量%が適当である。

本発明の水性インキ組成物に使用する溶剤としては水のほかに水と混和し得る有機溶剤、例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカル

ビトール、チオジグリコール、グリセリン、ジメチルスルホキシド、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド等、及びこれらの混合物を併用することができる。通常、インキ組成物において40重量%以上を占めるように使用することが望ましい。更に、本発明においては、必要に応じて防腐剤、天然又は合成樹脂、界面活性剤等を添加して、インキ組成物としてもよい。また、本発明のインキ組成物は前記一般式で表わされる染料のほかに、他の種類の染料を含有していても差支えない。

本発明のインキ組成物は以上のように、前記一般式で表わされる染料の少なくとも一種を含有するものであつて、前記した塩基性染料の場合と異なり、酸性、中性、アルカリ性いずれにおいても亜硫酸塩、活性塩素を含む水溶液等により簡単且つ完全に消去され、消去後にも黄変等が生じないという特色を有する。前記亜硫酸塩としては亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等を例示することができ、活性塩素を含む水溶液としては次亜塩素酸ナトリウム水溶液等を例示することがで

きるが、本発明のインキ組成物は通常、これらの水溶液の希薄なもので完全に消去されるのである。

更に、本発明のインキ組成物においては、前記一般式で表わされる染料が三原色を含み、且つ、ピラズロン環及び／又は1位のフェニル基上の置換基の種類によつて色調がそれぞれに微妙に異なるから、深みのある色、鮮やかな色等、種々の色調を有するインキ組成物を得ることができ、しかも、この場合において、同族の化合物を組み合わせるので、染料相互の反応等の好ましくない現象も起こらない。

以下に本発明を更に詳細に説明するために、前記一般式で表わされる染料の合成例並びに本発明の実施例を示すが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

合成例1 (前記染料(3)の合成)

1-(4'-スルホフェニル)-3-カルボキシ-5-ピラズロン 5.7部 (重量部、以下同じ)、オルソギ酸エチル 1.5部、トリエチルアミン 4.5部及びアルコール 30部を煮沸しつつ、10時間

部に無水酢酸カリウム 2.3部を溶解させた溶液を加えて塩析した。析出した染料を冷時濾別して、アルコール 100部、次にアセトン 100部で洗滌後、乾燥すると、青黒色粉末 6.2部を得た。本品は水に溶解して青色を呈した。

合成例4 (前記染料(4)の合成)

1-(4'-スルホフェニル)-3-カルボキシ-5-ピラズロン 5.7部と2,4-ジニトロフェニルビリジニウムクロライド 2.8部とをアルコール 40部中にて、前記合成例3と同様に、アンモニア 1.2部を吹込んで反応させた。無水酢酸カリウムにより染料をカリウム塩として析出させ、冷時濾別し、アルコール、次にアセトンで洗滌した後、乾燥した。黒青色粉末 6.0部を得、本品は水に溶解して青色を呈した。

実施例1

前記染料(3) 3部、エチレングリコール 50部、水 46.5部及びp-オキシ安息香酸ブチル 0.5部を均一に溶解して黄色インキを調製し、サインペンに充填した。別に、亜硫酸ナトリウムの0.5重

特開昭54-16235(5)

攪拌した後、アルコール 20部に無水酢酸カリウム 2部を溶解させた溶液を加えて塩析した。析出した生成物を温時濾過し、乾燥して黄褐色粉末 6部を得た。本品は水に溶解して黄色を呈した。

合成例2 (前記染料(6)の合成)

1-(2'-メチル-4'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラズロン 5.4部、テトラメトキシプロパン 1.7部、トリエチルアミン 3部及びアルコール 30部を煮沸しつつ、5時間攪拌した後、アルコール 15部に無水酢酸ナトリウム 1.8部を溶解させた溶液を加えて塩析した。析出物を冷時濾取して乾燥すると、暗赤色粉末 6.0部を得た。本品は水に溶解して赤色を呈した。

合成例3 (前記染料(4a)の合成)

1-(2'-メチル-4'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラズロン 5.4部、2,4-ジニトロフェニルビリジニウムクロライド 2.8部をアルコール 40部中にてアンモニア 0.6部を吹込んで反応させた。この際、発熱して40℃前後に昇温した。2時間反応させた後、アルコール 20

量%水溶液、亜硫酸水素ナトリウムの0.5重量%の水溶液及び次亜塩素酸ナトリウムの0.1重量%の水溶液をそれぞれ調製した。次に、前記サインペンで紙上に線を描き、上記各水溶液で処理したところ、筆記線はいずれの場合も完全に消去され、分解生成物に基づく残色は認められなかった。

実施例2

前記染料(7) 2.5部、エチレングリコール 30部、メチルセロソルブ 30部、水 37部及びp-オキシ安息香酸ブチル 0.5部を均一に溶解して赤色インキを調製し、実施例1と同様に筆記線の消色試験を行なつたところ、筆記線はいずれの水溶液によつても完全に消去された。

実施例3

前記染料(7) 2部、エチレングリコール 50部、水 47.5部及びp-オキシ安息香酸ブチル 0.5部を均一に溶解して青色インキを調製し、実施例1と同様にして筆記線の消色試験を行なつたところ、筆記線はいずれの水溶液によつても完全に消去された。

手続補正書 (方式)

昭和52年10月26日

特許庁長官

殿

1. 事件の表示

昭和52年特許願第77384号

2. 発明の名称 水性インキ組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地

氏名 山本化学合成株式会社

4. 代理人

住所 大阪市西区西本町1丁目13番11号

氏名 弁理士(7912) 牧野 逸郎

5. 補正命令の日付 昭和52年9月3日

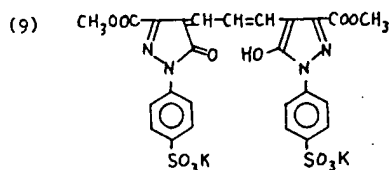
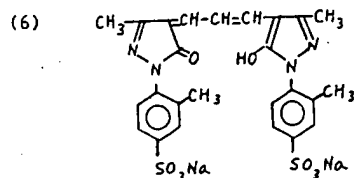
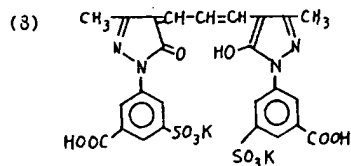
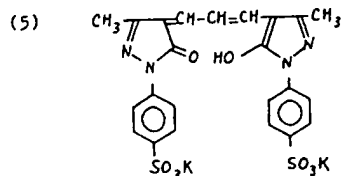
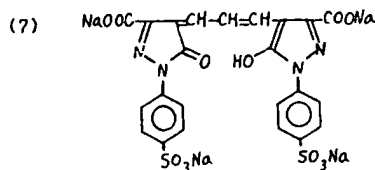
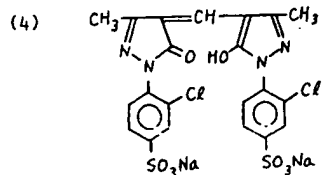
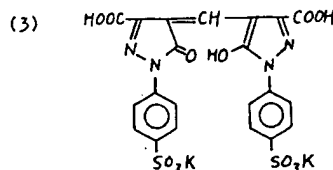
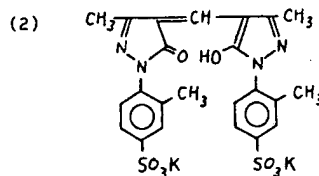
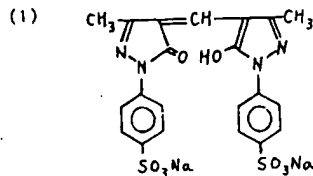
(発送日 昭和52年9月27日)

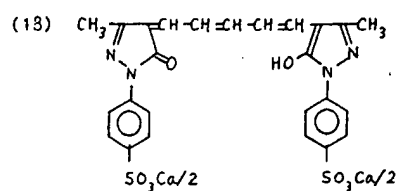
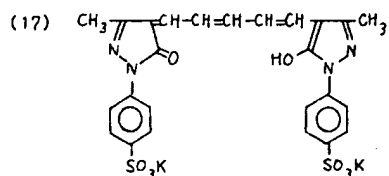
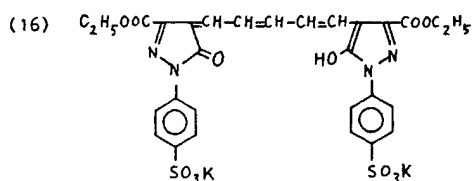
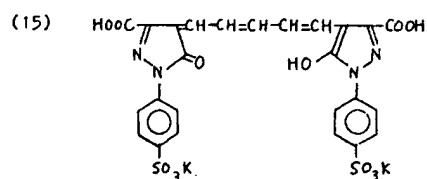
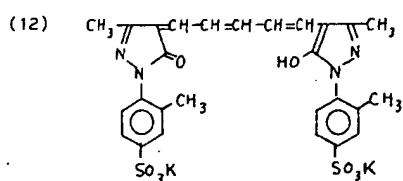
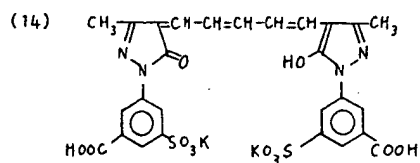
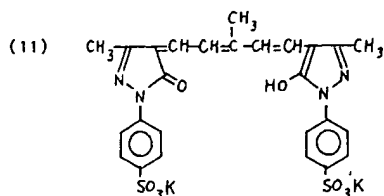
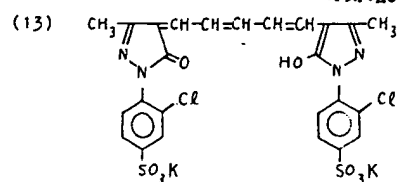
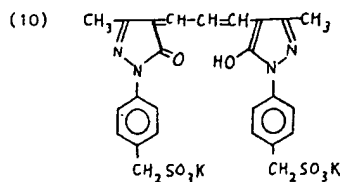
6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明細書の浄書(第7~12頁)

8. 補正の内容 別紙のとおり

特開昭54-16235(6)





手続補正書 (自発)

昭和53年1月27日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和52年特許願第77384号

2. 発明の名称 水性インキ組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地

名 称 山本化学合成株式会社

4. 代 理 人

住 所 大阪市西区西本町1丁目13番11号

信濃橋産業ビル内

氏 名 井垣士 (7912) 牧 野 逸 郎

5. 補正により増加する発明の数 0

6. 補正の対象 明細書特許請求の範囲の欄及び発明
の詳細な説明の欄

7. 補正の内容 別紙のとおり

補 正 の 内 容

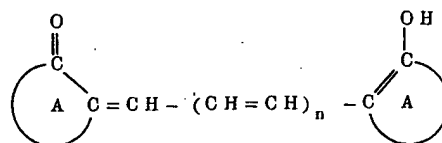
1. 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
2. 明細書第4頁最下行の「0～3」を「0～2」と補正する。
3. 明細書第6頁3行の「0～3」を「0～2」と補正する。
4. 明細書第6頁5～6行の「nが3以上になると」になり、」を削除する。

以 上

特開昭54-16235(8)

特許請求の範囲

(1) 一般式



(但し、環Aは1-フェニル-3-置換-5-ピラゾロン環を示し、1位のフェニル基は置換基として少なくとも、アルカリ金属、アルカリ土金属、アンモニウム又は低級アルキルアンモニウムで造塩しているスルホン酸基及びカルボキシル基よりなる群から選ばれ、且つ、低級アルキレン基を介して前記フェニル基に結合していてもよい少なくとも一つの酸基を有し、3位の置換基は低級アルキル基、アルカリ金属、アルカリ土金属、アンモニウム又は低級アルキルアンモニウムで造塩していてもよいカルボキシル基及び低級アルコキシカルボニル基よりなる群から選ばれる一つの置換基であり、4位にはメチン基が結合し、メチン基の水素は低級アルキル基で置換されていてもよく、

nは0～2である。)で表わされる染料を含有することを特徴とする水性インキ組成物。

(2) 酸基がナトリウム又はカリウムで造塩しているスルホン酸基及びカルボキシル基よりなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水性インキ組成物。

(3) ピラゾロン環の3位の置換基がメチル基、ナトリウム又はカリウムで造塩していてもよいカルボキシル基及びアルコキシ基における炭素数が1～4であるアルコキシカルボニル基よりなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の水性インキ組成物。